

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-011693

(43)Date of publication of application : 16.01.1992

(51)Int.Cl. C10M103/00
F16C 33/20
// (C10M103/00
C10M103:02
C10M103:06)
C10N 10:12
C10N 20:06
C10N 40:02
C10N 50:08

(21)Application number : 02-113800

(71)Applicant : NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1990

(72)Inventor : TAKAGI SADAJI
HARADA MINORU
KONISHI YOSHIKI

(54) SLIDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve wearing characteristic of a sliding material while preventing contact noise by dispersing a specific vapor-phase grown carbon fiber and/or a graphite whisker, and a fine particle of molybdenum sulfide in a synthetic resin, and molding the resultant mixture.

CONSTITUTION: Hydrocarbon gas, organometallic compound gas as a catalyst and carrier gas are continuously reacted in a reaction tube to grow a carbon fiber in a floating state in space and obtain a vapor-phase grown carbon fiber (B) having a spacing (d) of 3.47 to 3.43 \AA , an aspect ratio of 5 to 200 and a diameter of 5 μm or less. This fiber (B) is heat-treated at 1500 to 3000 $^{\circ}\text{C}$ to obtain a graphite whisker (C) having a spacing (d) of 3.43 to 3.35 \AA . 5vol.% or more of component (B) and/or component (C) and 3 to 10vol.% of molybdenum sulfide (D), such as molybdenum disulfide having a diameter of 1/5 to 1/1 of component (B) or (C) are dispersed in 87 to 65vol.% of a synthetic resin (A) and are molded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-11693

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月16日

C 10 M 103/00
F 16 C 33/20
// (C 10 M 103/00
103:02
103:06)
C 10 N 10:12
20:06
40:02
50:08

A 8217-4H
6814-3J
Z 8217-4H
C 8217-4H
B 8217-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 摺動材

⑯ 特 願 平2-113800

⑰ 出 願 平2(1990)4月27日

⑱ 発 明 者 高 木 貞 治 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
⑲ 発 明 者 原 田 稔 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
⑲ 発 明 者 小 西 義 昭 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号 日機装株式会社内
⑳ 出 願 人 日 機 装 株 式 会 社 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号
㉑ 代 理 人 弁 理 士 福 村 直 樹

明 細 書

1. 発明の名称

摺動材

2. 特許請求の範囲

(1) 面間隔 d (μ) が 3.47~3.43、アスペクト比が 5~200、直径が 5 μm 以下である気相成長炭素繊維、および/または、前記気相成長炭素繊維を加熱処理することによって得られた、面間隔 d (μ) が 3.43~3.35 のグラファイトフィスカーと酸化モリブデン微粉末とを合成樹脂中に分散してなることを特徴とする摺動材。

(2) 前記気相成長炭素繊維が流動気相成長法により製造された炭素繊維である前記請求項1に記載の摺動材。

(3) 炭素質粒状結晶を含有する前記請求項1または2に記載の摺動材。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、摺動材に関し、さらに詳しくは、合成樹脂に、特定の気相成長炭素繊維および/また

は特定のグラファイトフィスカーと、酸化モリブデン微粉末とを分散してなる摩擦係数及び比摩耗量の低い摺動材に関する。

[従来の技術と発明が解決しようとする課題]

主として、機械的特性の向上を目的として、炭素繊維を合成樹脂に混入した複合材は、航空、宇宙用途、自動車用途、スポーツ用具、汎用工業材料などの広い分野で使われるようになってきている。

しかしながら、このような従来の炭素繊維を充填材として使用した複合材は、衝撃強度、引張強度等の点では優れているものの、耐摩耗性は不満足であるため、各種工業用の摺動部材として使用するには、使用寿命が短かく、実用に供しても必ずしも望ましい結果が得られていない。

従って、耐摩耗性に優れた繊維強化合成樹脂からなる摺動材が求められている。

一方、従来、摺動材は乾式状態であるいは湿式状態で用いられている。

乾式状態で使用される摺動材としてブランジャ

一式複式ポンプにおけるスライダを挙げる事ができる。プランジャー式複式ポンプは、例えば一対のシリンダー内にプランジャーが交互に出役する構成を有し、このプランジャーを交互に動作させるために使用されるのがスライダである。このプランジャー式複式ポンプを作動させた場合、プランジャーに乾燥状態で接触するスライダを駆動するので、その滑動運動時に所謂『鳴き』と呼ばれている『キーキー』という騒音が発生する。

たとえばOA機器に組み込まれた滑動材において、機器作動時に、滑動材により発生する『キーキー』という騒音は、その環境に合わないばかりか耳障りである。また、病院や医局のような静かな環境下で使用される医療用ポンプとして前記プランジャー式複式ポンプを使用するときには、滑動材たとえば、スライダはできるだけ不快な接触音が発生しないことが望まれる。

このようなことから騒音の発生を防止できるような摩擦係数の低い滑動材用の樹脂組成物が求め

られている。

本発明は前記の事情に基いてなされたものである。

本発明の目的は、耐摩耗性に優れ、滑動部材の滑動運動あるいは各種工業部材の部品の接触の際に生じる接触音の発生を防止することのできる滑動材を提供することにある。

【前記課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための本発明は、面間隔 d (μ) が3.47~3.43、アスペクト比が5~200、直径が5 μ m以下である気相成長炭素繊維、および/または、前記気相成長炭素繊維を加熱処理することによって得られた、面間隔 d (μ) が3.43~3.35のグラファイトウィスカーと、酸化モリブデン微粉末とを合成樹脂中に分散してなる滑動材であり、好ましくは、前記気相成長炭素繊維として流動気相成長法により製造されたものを含有する滑動材であり、また、さらに好ましくは炭素質粒状結晶をさらに含有している滑動材である。

記流動気相成長法により製造された気相成長炭素繊維が好ましい。

そして、本発明では特に、気相成長法により製造された気相成長炭素繊維の中でも、その面間隔 d (μ) が3.47~3.43、アスペクト比が5~200、直径が5 μ m以下であるものに限定される。

このように特に限定された気相成長炭素繊維は以下のようにして製造することができる。

たとえば、ベンゼン、メタン、一酸化炭素等の炭素化合物と、触媒である鉄、ニッケル等を含有する有機遷移金属化合物のガスと、水素等のキャリアガスとの混合ガスを1,000~1,300℃の炉内で加熱することにより、前記面間隔 d (μ) が3.47~3.43、アスペクト比が5~200、直径が5 μ m以下である気相成長炭素繊維を得ることができる。

一方、前記のようにして製造された気相成長炭素繊維から、これを1,500~3,000℃、好ましくは2,500~2,800℃に加熱することによって、

以下に本発明について詳述する。

本発明における気相成長炭素繊維は、流動気相成長法により製造されると共に、面間隔 d (μ) が3.47~3.43、アスペクト比が5~200、好ましくは10~50、直径が5 μ m以下、好ましくは0.2~1 μ mである。

本発明で使用される気相成長炭素繊維は、アクリル系繊維あるいはビッチ系繊維等を焼成したのとは異なり、気相成長法と称される方法により製造される炭素繊維であることが好ましい。

気相成長法には、(1) 遷移金属微粒子を触媒として基板上に付着させ、その上に炭化水素を含有する原料ガスを供給し、加熱することにより、基板上に炭素繊維を成長させる基板法と、(2) 炭化水素ガスと触媒である有機金属化合物ガスおよびキャリアガスとを混合して、反応管内で連続的に反応させ、空間中に浮遊状態で炭素繊維を成長させる流動気相成長法とがある。

本発明においては前記基板法により製造された気相成長炭素繊維を使用することもできるが、前

面間隔 d (Å) は 3.43~3.35、好ましくは 3.38~3.35 であるグラファイトウィスカーを製造することができる。

本発明においては、前記特定の気相成長炭素繊維および前記グラファイトウィスカーをそれぞれ単独で使用することもできるのであるが、両者を混合して使用することもできる。

いずれにしても、その配合量は、体積含有率 (Vf) で 5% 以上、特に 10~25% であるのが望ましい。

配合量が 5% 未満であると、摺動材の耐摩耗性の改善が不十分になることがある。

本発明で使用する硫化するモリブデンとしては、固体潤滑作用を有する限り特に制限はなく、三硫化するモリブデン、二硫化するモリブデン、ポリ硫化するモリブデンなどが挙げられる。特に好ましいのは二硫化するモリブデンである。

前記二硫化するモリブデンを使用する場合、その粒径は、前記気相成長炭素繊維または前記グラファイトウィスカーの直径の $1/5$ から $1/1$ 、好ま

および前記グラファイトウィスカーそして前記硫化するモリブデンに対して体積含有率で 87~65% が望ましい。

また、本発明においては、炭素質粒状結晶を配合することもできる。

この炭素質粒状結晶は、球状で結晶性が高く 1500~3000℃ で熱処理することにより容易に黒鉛化される炭素質粒状物である。

このような炭素質粒状結晶としては、例えば、ベンゼンなどの有機化合物を 1000~1300℃ で H₂ や Ar の非酸素雰囲気中で熱分解させることにより得られる炭素質粒状物等を挙げることができる。

好適な炭素質粒状結晶は、その粒径が 0.1 ~ 1 μm であり、特に 0.2 ~ 0.5 μm である。

炭素質粒状結晶の配合量としては、前記気相成長炭素繊維に対して通常、10~60%、好ましくは 20~40% である。

前記特定の気相成長炭素繊維および/またはグラファイトウィスカーと硫化するモリブデンとともに

しくは $1/2$ から $1/1$ であるのが望ましい。

二硫化するモリブデンの粒径が上記の範囲内にあると、合成樹脂内における二硫化するモリブデンの分散性が非常に良好である。

硫化するモリブデンの配合量は、体積含有率 (Vf) で 3~10% である。

配合量が 3% 未満であると摺動材の摩擦係数の改善が不十分であり、10% を超えると耐摩耗性が低下する。

前記気相成長炭素繊維および/またはグラファイトウィスカーとともに前記硫化するモリブデン微粉末を配合することにより、さらに摺動性が改善される。

本発明における合成樹脂としては、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、DAP 樹脂、フェノール樹脂、四フッ化樹脂、ポリアセタール樹脂、塩化ビニル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、不飽和ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレンスルホン樹脂等を用いることができる。

合成樹脂の配合量は、前記気相成長炭素繊維お

前記炭素質粒状結晶を配合すると、摺動性を付与すると言う効果がある。

本発明における気相成長炭素繊維および/またはグラファイトウィスカーと硫化するモリブデンとを合成樹脂へ添加混合する方法としては、通常の場合にあるいはブレンディング法等を採用することができるが、均一な分散がきわめて重要である。このように充填材を合成樹脂へ混入させた後、所望の形状の摺動材に成形する。

なお、分散に先立ち、前記気相成長炭素繊維に、必要に応じて表面処理、たとえば、酸化処理を行ない、充填材として界面特性を改良しても良い。

【実施例】

以下の実施例により本発明を更に詳細に説明する。

なお、摺動材サンプルの耐摩耗性は下記の方法により評価した。

試験装置として、ビンーディスク型摩耗試験機を使用し、ディスクには、灯油中で 1500 番耐水研

磨紙により表面を粗さ(Ra)が0.04~0.1 μm になるように仕上げた純度99.7重量%以上の純アルミニウム(JISA1070)ディスクを用いた。摺動材サンプルとしては、直径4mm、長さ50mmのビン形状に成形したものを使用し、このビン状試料を12.79Nの一定荷重下で前記ディスクと摩擦させ、非接触変位計[「GAP-SENDER AEC-55 グローブPU-09」、株式会社電子応用社]を用いて摩擦前と摩擦後のビンの距離を測定することにより、全比摩擦量($\text{mm}^2/\text{N}\cdot\text{mm}$)を算出し、耐摩擦性を評価した。ここで、全比摩擦量とは、ビンの比摩擦量とディスクの比摩擦量とを加えたものである。

なお、ディスクの摩擦軌道の直径は20mm、摩擦速度は0.2 m/秒、測定温度は室温であった。

摩擦係数はビン-ディスク型摩擦試験機により、摩擦力を測定し、これから算出した。

(実施例1~6)

実施例1~6においては、充填材として、流動気相成長法により作成し、直径、アスペクト比、面間隔が第1表に示されるような気相成長炭素繊維

と、第1表に示される粒径を有する二硫化モリブデンとをエポキシ樹脂(チバガイギー社製)に混入した後、成形して、直径4mm、長さ50mmのビン状試料を作成した。

このビン状試料について、ビン-ディスク型摩擦試験機を用いて全比摩擦量および摩擦係数を測定した。

結果を第1表に示す。

前記摩擦試験機で測定中、ビン状試料の摺動による不快音の発生がなかった。

第 1 表

	気相成長炭素繊維 (VGCF)				二硫化モリブデン		全比摩擦量 ($\text{mm}^2/\text{N}\cdot\text{mm}$)	摩擦係数
	(直径) (μm)	アスペクト比	面間隔 (\AA)	体積含有率 (V_f) (%)	粒径 (μm)	体積含有率 (V_f) (%)		
実施例 1	0.5	52	3,445	3	0.4	5	3.40×10^{-7}	0.98
実施例 2	0.5	48	3,440	20	0.4	5	3.80×10^{-6}	0.45
実施例 3	0.5	50	3,446	30	0.4	5	4.56×10^{-6}	0.63
実施例 4	2	45	3,445	20	0.4	5	6.23×10^{-6}	0.48
実施例 5	0.5	340	3,446	20	0.4	5	4.72×10^{-6}	0.50
実施例 6	0.5	48	3,445	20	—	0	5.19×10^{-6}	0.52

(実施例 7～16)

前記実施例 1～6 において使用された気相成長炭素繊維に代えて、前記気相成長炭素繊維を更に 2,500～2,800 ℃に加熱したグラファイトウイスカーをそれぞれ使用したほかは実施例 1～6 と同様の実施した。

結果を第 2 表に示す。

前記摩耗試験機で測定中、ピン状試料の撓動による不快音の発生がなかった。

第 2 表

	グラファイトウイスカー (GW)				二硫化モリブデン		全比摩耗量 (mm ³ /N・mm)	摩擦係数
	直径 (μm)	アスペクト 比	面間隔 (μ)	体積含有 率 (Vf) (%)	粒径 (μm)	体積含有 率 (Vf) (%)		
実施例 7	0.5	50	3.375	3	0.4	5	2.77×10^{-6}	0.72
実施例 8	0.5	52	3.363	20	0.4	5	3.55×10^{-6}	0.38
実施例 9	0.5	48	3.363	30	0.4	5	3.83×10^{-6}	0.57
実施例 10	0.1	48	3.362	20	0.4	5	3.87×10^{-6}	0.42
実施例 11	2	50	3.361	20	0.4	5	5.56×10^{-6}	0.36
実施例 12	0.5	5	3.365	20	0.4	5	6.57×10^{-6}	0.40
実施例 13	0.5	480	3.364	20	0.4	5	4.13×10^{-6}	0.38
実施例 14	0.5	52	3.363	20	—	0	3.76×10^{-6}	0.45
実施例 15	0.5	50	3.363	20	10	5	4.05×10^{-6}	0.54
実施例 16	0.5	52	3.363	20	0.4	1	3.62×10^{-6}	0.43

(実施例17、18、比較1)

実施例17、18においては、充填剤として気相成長炭素繊維およびグラファイトウイスカーと二酸化モリブデンとを使用した繊維強化樹脂を使用して成形したピン状試料を用いて、比較例1については充填剤を全く加えない例として、帯動材サンプルとして市販の樹脂組成物ポリアセタール樹脂を使用して成形したピン状試料を用いて、前記実施例1と同様に全比摩耗量および摩擦係数を測定した。

なお、気相成長炭素繊維の直径は、 $0.5\mu\text{m}$ アスペクト比は48、面間隔は $3,440\text{\AA}$ であり、グラファイトウイスカーの面間隔は $3,363$ である。

結果を第3表に示す。

また、この実施例17、18においては前記測定中に摩擦音が殆ど聞かれなかったが、比較例1においては不快な摩擦音が発生した。

第 3 表

	充 填 材	体 積 含 有 率 $V_f (\%)$			全比摩耗量 ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$)	摩擦係数
		V G C F	G W	M o S ₂		
実施例17	V G C F [*] 1、G W [*] 2、M o S ₂	20	0	5	3.80×10^{-3}	0.45
実施例18	V G C F、G W、M o S ₂	0	20	5	3.55×10^{-3}	0.38
比較例1	な し	0	0	0	7.91×10^{-3}	0.21

* 1 V G C F : 気相成長炭素繊維

* 2 G W : グラファイトウイスカー

(実施例19、20)

直径が0.6 μm であり、アスペクト比が110であり、面間隔d(Å)が3.36であるグラファイトウィスカーに対して30重量%になるように、粒径が0.4 μm である炭素質粒状結晶を配合したグラファイトウィスカーをエポキシ樹脂(チバガイギー社製)に混入した後、成形して直径4mm、長さ50mmのピン状試料を作成した。

このピン状試料について、ビン-ディスク型摩擦試験機で全比摩耗量および摩擦係数を測定した。

結果を第4表に示す。

測定中不快な摩擦音が無かった。

第 4 表

	体積含有率(Vf)	全比摩耗量($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$)	摩擦係数
実施例19	10	3.08×10^{-9}	0.32
実施例20	20	1.03×10^{-9}	0.28

【発明の効果】

本発明によれば、摩擦係数が低下し、キシミ音を防止することができ、また、従来の摺動材に比べて比摩耗量が小さい摺動材を提供することができる。

特許出願人 日機装株式会社
代理人 弁理士 福村直樹

